

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-158052

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

C23C 16/30
B23B 27/14
B23P 15/28
C23C 16/32
C23C 16/34
C23C 16/36
C23C 16/40
// C23C 28/04

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 07-255893

(22)Date of filing : 03.10.1995

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(72)Inventor : MORIGUCHI HIDEKI
IKEGAYA AKIHIKO
KITAGAWA NOBUYUKI
UCHINO KATSUYA

(30)Priority

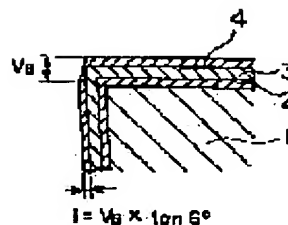
Priority number : 06264574 Priority date : 04.10.1994 Priority country : JP
06264575 04.10.1994

JP

(54) COATED HARD ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a coated hard alloy excellent in wear resistance and breaking resistance by providing the surface of a base material of sintered hard alloy with an inner and an outer layer composed of carbides, etc., of Ti to respectively specified film thicknesses while interposing an intermediate layer composed essentially of Al_2O_3 or ZrO_2 between the inner and the outer layers. CONSTITUTION: This coated hard alloy is obtained by providing the surface of a base material composed of sintered hard alloy or cermet with a hard coating layer. At this time, an inner layer 2 of at least one layer, consisting of the carbide, nitride, carbonitride, carbon oxide, carbonitroxide, or boron nitride of Ti and having $0.1-5\mu m$ film thickness, is formed on the base material 1. Then, an intermediate layer 3 of at least one layer, composed essentially of Al_2O_3 and/or ZrO_2 is formed on the layer 2 to a film thickness, preferably, of $5-50\mu m$. Further, an outer layer 4 of at least one layer, consisting of the carbide, nitride, carbonitride, carbon oxide, carbonitroxide, or boron nitride and having a film thickness between 5 and $100\mu m$ and thicker than that of the inner layer, is formed on the intermediate layer. By this method, a cutting tool, capable of withstanding high speed and high efficiency strict cutting conditions of \geq about $1000^\circ C$ edge temp., can be obtained.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-158052

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号 F I
C23C 16/30
B23B 27/14 A
B23P 15/28 A
C23C 16/32
16/34

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全15頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-255893
(22) 出願日 平成7年(1995)10月3日
(31) 優先権主張番号 特願平6-264574
(32) 優先日 平6(1994)10月4日
(33) 優先権主張国 日本(J P)
(31) 優先権主張番号 特願平6-264575
(32) 優先日 平6(1994)10月4日
(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000002130
住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(72) 発明者 森口 秀樹
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内
(72) 発明者 池ヶ谷 明彦
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内
(72) 発明者 北川 信行
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内
(74) 代理人 弁理士 山本 正緒

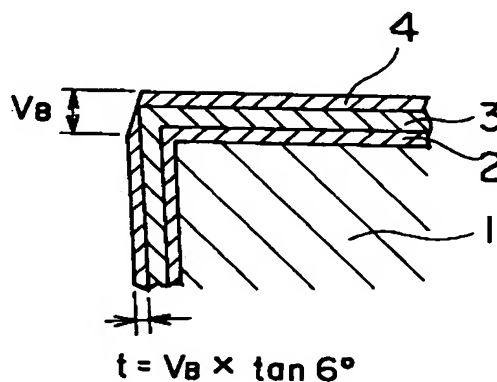
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆硬質合金

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性及び耐欠損性に優れ、通常の切削条件はもとより、刃先温度が1000℃を越えるような高速ないし高能率の厳しい切削条件においても十分に使用に耐え得る、切削工具として有用な被覆硬質合金を提供する。

【解決手段】 超硬合金又はサーメットからなる母材1と、その表面に設けたTiの炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物又はホウ窒化物からなる少なくとも1層の膜厚0.1~5μmの内側層2と、Al₂O₃及び/又はZrO₂を主体とする中間層3と、Tiの炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物又はホウ窒化物からなる少なくとも1層の膜厚5~100μmの外側層3とからなる被覆硬質合金。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 超硬合金又はサーメットからなる母材の表面に硬質被覆層を設けた被覆硬質合金において、前記硬質被覆層が、母材上に形成したTiの炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物又はホウ窒化物からなる少なくとも1層で構成された膜厚0.1～5μmの内側層と、該内側層上に形成したAl₂O₃及び／又はZrO₂を主体とする少なくとも1層の中間層と、該中間層上に形成したTiの炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物又はホウ窒化物からなる少なくとも1層で構成された膜厚5～100μmで、該膜厚が前記内側層より厚い外側層とからなることを特徴とする被覆硬質合金。

【請求項2】 前記中間層がAl₂O₃を主体とし、その膜厚が5～50μmであることを特徴とする、請求項1に記載の被覆硬質合金。

【請求項3】 前記内側層の膜厚が0.5～3μm、前記Al₂O₃を主体とする中間層の膜厚が10～40μm、及び前記外側層の膜厚が10～50μmであって、これらの膜厚の合計が25～60μmであることを特徴とする、請求項2に記載の被覆硬質合金。

【請求項4】 前記Al₂O₃を主体とする中間層と前記外側層との間に、該中間層に接して、Alの窒化物又は酸窒化物からなる膜厚0.1～2μmのAl含有薄膜が設けられていることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の被覆硬質合金。

【請求項5】 前記Al含有薄膜の窒素含有量は前記中間層に近付くにつれて減少し、且つ酸素含有量は前記中間層に近付くにつれて増加することを特徴とする、請求項4に記載の被覆硬質合金。

【請求項6】 前記中間層がZrO₂を主体とし、その膜厚が0.5～20μmであることを特徴とする、請求項1に記載の被覆硬質合金。

【請求項7】 前記内側層の膜厚が0.5～3μm、前記ZrO₂を主体とする中間層の膜厚が3～15μm、及び前記外側層の膜厚が10～50μmであって、これらの膜厚の合計が20～60μmであることを特徴とする、請求項6に記載の被覆硬質合金。

【請求項8】 前記ZrO₂を主体とする中間層と前記外側層との間に、該中間層に接して、Zrの炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、酸窒化物、又は炭窒酸化物からなる膜厚0.1～2μmのZr含有薄膜が設けられていることを特徴とする、請求項6又は7に記載の被覆硬質合金。

【請求項9】 前記Zr含有薄膜の窒素含有量及び／又は炭素含有量は前記中間層に近付くにつれて減少し、且つ酸素含有量は前記中間層に近付くにつれて増加することを特徴とする、請求項8に記載の被覆硬質合金。

【請求項10】 前記中間層と前記外側層との間に、該中間層に接して、TiBN、TiCO、TiCNO、T

iBNO、TiNO、又はTiO₂の少なくとも1種からなる膜厚0.1～2μmの薄膜を設けたことを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の被覆硬質合金。

【請求項11】 前記外側層のうち少なくとも一層がアスペクト比5～80の柱状結晶を主体とする層からなることを特徴とする、請求項1～10のいずれかに記載の被覆硬質合金。

【請求項12】 前記外側層がTiCNを主体とする層からなり、そのC:N比がモル比で5:5～7:3の範囲にあることを特徴とする、請求項11に記載の被覆硬質合金。

【請求項13】 前記外側層のTiCNを主体とする層が、(111)、(422)、又は(311)にX線回折の最高ピーク強度を有することを特徴とする、請求項12に記載の被覆硬質合金。

【請求項14】 前記内側層のうち少なくとも最も厚い層がアスペクト比5～30の柱状結晶を主体とする層からなることを特徴とする、請求項1～13のいずれかに記載の被覆硬質合金。

【請求項15】 前記中間層のうち少なくとも1層がアスペクト比3～20の柱状結晶を主体とする層からなることを特徴とする、請求項1～14のいずれかに記載の被覆硬質合金。

【請求項16】 前記Al₂O₃の中間層がα-Al₂O₃を主体とすることを特徴とする、請求項1～5、10～15のいずれかに記載の被覆硬質合金。

【請求項17】 前記Al₂O₃の中間層が、内側層と接する付近及び外側層と接する付近でその結晶系がκ-Al₂O₃を主体とすることを特徴とする、請求項16に記載の被覆硬質合金。

【請求項18】 前記Al₂O₃の中間層が、(104)又は(116)にX線回折の最高ピーク強度を有することを特徴とする、請求項16又は17に記載の被覆硬質合金。

【請求項19】 前記外側層又は内側層に入った亀裂の間隔が、前記中間層に入った亀裂の間隔よりも小さいことを特徴とする、請求項1～18のいずれかに記載の被覆硬質合金。

【請求項20】 前記硬質被覆層に入った亀裂の平均間隔が20～40μmであることを特徴とする、請求項1～19のいずれかに記載の被覆硬質合金。

【請求項21】 前記外側層の上に、更にAl₂O₃、ZrO₂、又はHfO₂からなる膜厚0.5～5μmの外側薄膜を設けたことを特徴とする、請求項1～20のいずれかに記載の被覆硬質合金。

【請求項22】 切刃稜線部で前記硬質被覆層の少なくとも一部が除去され、その除去部表面の面粗さRaの平均値が0.05μm以下であることを特徴とする、請求項1～21のいずれかに記載の被覆硬質合金。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、主として切削加工に使用する切削工具用の被覆硬質合金に関し、特に耐摩耗性及び耐欠損性に優れ、高速ないし高能率の切削条件にも耐え得る切削工具として有用な被覆硬質合金に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】切削工具の切削中に於ける刃先温度は、通常の 1 0 0 ~ 3 0 0 m / m i n 程度の切削条件においても、最高で約 8 0 0 ℃ 以上になることが知られている。更に近年においては、NC 工作機の普及、生産コストの低減努力、労働時間短縮の流れから、単位時間当たりの生産性を高めるため、従来よりも高速あるいは高送りの条件、例えば 3 0 0 m / m i n 以上の高速で切削可能な切削工具の開発に対する要求が自動車メーカーを中心に高まっている。

【 0 0 0 3 】しかし、そのような切削条件では、切削工具の刃先温度は 1 0 0 0 ℃ を越えることになり、工具材質にとっては非常に苛酷な切削条件である。即ち、刃先温度が高くなれば切削工具の刃先は熱により塑性変形し、刃先位置の後退を招くうえ、1 0 0 0 ℃ を越える温度では工具を構成している超硬合金等の硬質合金が酸化し、急激に摩耗が進行するからである。

【 0 0 0 4 】このような切削による工具の損傷を改善するために、化学蒸着法あるいは物理蒸着法により硬質合金の表面に各種硬質被覆層を形成した被覆硬質合金工具が使用されている。歴史的には、まず T i 系化合物を被覆した工具が登場し、硬質合金よりも高温での安定性に優れるため切削速度の向上が得られた。その後、更に T i 系化合物の上に 1 ~ 2 μ m の A l₂O₃ 層を被覆した工具が開発され、切削速度を更に向上させることが可能となったため、これが現在の被覆切削工具の主流となっている。

【 0 0 0 5 】この被覆切削工具による切削速度の向上は、A l₂O₃ の標準生成自由エネルギーが小さく、化学的に T i 系化合物よりも安定なことから、刃先の中で最も高温となるすくい面部分でのクレーター摩耗の抑制に効果が大きく、高速切削に適していることや、熱伝導度が小さいため切削熱の伝播が抑制され、下地である硬質合金母材を低温に保つことができるためであると言われている。従って、更に高速切削が可能な工具を開発するためには、A l₂O₃ 層の膜厚を更に厚くすれば良いことになる。

【 0 0 0 6 】しかしながら、A l₂O₃ 層の膜厚を厚くすると、被覆層を構成する結晶粒の粗大化が進行するため硬度が低下し、逃げ面での耐摩耗性の低下が問題となる。実際にそのような工具を使用すると、摩耗の進行が早いために、刃先位置の後退により被削材の寸法が変化するようになり、工具の寿命が極めて短いことが分かった。

【 0 0 0 7 】これに対して、特公平 5 - 4 9 7 5 0 号公報では、A l₂O₃ 層を何層かに分割することにより、結晶粒の粗大化を防ぐ方法が提案されている。この方法によれば、確かに A l₂O₃ の粒度を小さくすることができ、耐摩耗性を向上させることができる。その反面、A l₂O₃ と他の物質との界面が増えるため、界面での層剥離が生じやすくなり、断続切削等の衝撃の大きい切削では、逃げ面及びすくい面での層剥離から急激に損傷が大きくなり、工具寿命となるケースが多かった。

10 【 0 0 0 8 】又、A l₂O₃ 層を厚膜化する代わりに、A l₂O₃ 並に標準生成自由エネルギーが小さく、熱伝導率が A l₂O₃ よりも小さい Z r O₂ 膜を用いることも、特公昭 5 2 - 4 3 1 8 8 号公報や特公昭 5 4 - 3 4 1 8 2 号公報等に提案されている。しかしながら、Z r O₂ を被覆層として用いた工具は現在まで実用化されていない。これは、Z r O₂ の硬度が A l₂O₃ に比較して低いため、Z r O₂ 層が耐摩耗性に劣るためである。

20 【 0 0 0 9 】更に、特公平 6 - 1 5 7 1 4 号公報では、A l₂O₃ 層を内側層と外側層の 2 層に分けて被覆した被覆焼結合金が提案されている。しかし、外側層の A l₂O₃ 膜の役割として断熱性と耐摩耗性の両方が期待されているが、摩耗により断熱層としての働きは早期に低下するうえ、耐摩耗性についても特別な工夫が施されていないため摩耗の進行が早く、工具は極めて短寿命であった。

【 0 0 1 0 】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来の事情に鑑み、耐摩耗性及び耐欠損性に優れ、通常の切削条件はもとより、刃先温度が 1 0 0 0 ℃ を越えるような高速ないし高能率の厳しい切削条件においても十分に使用に耐え得る、切削工具として有用な被覆硬質合金を提供することを目的とする。

【 0 0 1 1 】

40 【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明が提供する被覆硬質合金は、超硬合金又はサーメットからなる母材の表面に硬質被覆層を設けた被覆硬質合金において、前記硬質被覆層が、母材上に形成した T i の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物又はホウ窒化物からなる少なくとも 1 層で構成された膜厚 0. 1 ~ 5 μ m の内側層と、該内側層上に形成した A l₂O₃ 及び／又は Z r O₂ を主体とする少なくとも 1 層の中間層と、該中間層上に形成した T i の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物又はホウ窒化物からなる少なくとも 1 層で構成された膜厚 5 ~ 1 0 0 μ m で、該膜厚が前記内側層よりも厚い外側層とからなることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

50 【発明の実施の形態】従来の被覆硬質合金工具は、その発展経緯からみて、超硬合金等の工具合金母材上に T i 系化合物が被覆され、その上に厚さ 1 ~ 2 μ m の A l₂O₃

O₂を被覆した基本的構造を有し、使用済みコーナ識別のため3 μ m以下の薄いTiNやTiCNがAl₂O₃層上に被覆され、総膜厚は約10 μ m程度であった。しかも、最外層のTiNやTiCNの膜厚は使用済みコーナ識別のためであるから、摩耗を認識できるように内側のTi化合物の膜厚よりも当然薄くなっている。従って、外側の薄いTiNやTiCN膜は早期に摩耗し、耐摩耗性向上に寄与しているのは内層のTi系化合物及び中間層のAl₂O₃である。

【0013】この被覆硬質合金工具が実際に使用されている環境を熱電対を工具に埋め込んで調べたところ、工具刃先の断面温度分布は、逃げ面の温度がすくい面の最高温度に比べて約300℃も低く、500m/minの高速切削でも逃げ面の最高温度は1000℃に達していないことが分かった。又、各切削温度でのTi系化合物とAl₂O₃及びZrO₂との耐摩耗性を比較した結果、逃げ面では切削温度が1000℃以上のときにはAl₂O₃が最も耐摩耗性に優れるが、1000℃よりも切削温度が低い条件ではTi系化合物の方が耐摩耗性に優れること、及びすくい面では600℃以上の温度でAl₂O₃及びZrO₂がTi系化合物よりもクレーター摩耗の抑制に効果があることが判明した。

【0014】これらの事実から、すくい面の最高温度が600℃以上1300℃以下程度となる切削条件、即ち100m/min程度の低速から500m/min程度の高速の切削条件において最も耐摩耗性に優れる物質は、すくい面ではAl₂O₃及びZrO₂であり、逃げ面ではTi系化合物であることになる。従って、被覆硬質合金の膜構造としては、逃げ面にはTi系化合物のみが被覆され、すくい面にはAl₂O₃及び／又はZrO₂のみが被覆されることが好ましいことになる。しかしながら、硬質被覆層を蒸着法により形成する場合、同一バッチで面によって蒸着物質を変えることは困難である。

【0015】そこで、本発明においては、従来のごとくAl₂O₃を外側に被覆するよりは、内側にAl₂O₃やZrO₂を被覆し、更に外側にTi系化合物を厚く被覆することによって、逃げ面での耐摩耗性が向上し、被削材の寸法変化を抑えることができるとの考えに至り、前記のごとく硬質合金母材側に内側層としてTi系化合物、中間層にAl₂O₃又はZrO₂、外側層に厚いTi系化合物を配置する被覆層構造を採用した。この場合、すくい面での耐クレーター摩耗性はTi系化合物を外側層としたことで初期には低下するが、その内側にAl₂O₃又はZrO₂が存在するので母材に達するような摩耗を防ぐことができる。更に、外側に厚いTi系化合物を被覆すれば、その内側には比較的耐摩耗性の低い硬質膜を被覆することが可能となる。

【0016】実際に、母材上の薄いTi系化合物の内側層の上にAl₂O₃又はZrO₂若しくはこれらの混合物からなる中間層を設け、その上に厚いTi系化合物の外

側層を被覆した工具を試作し、高速切削テストを実施したところ、従来の膜構造の工具に比較して、耐塑性変形性に優れ、逃げ面での耐摩耗性に優れるため、被削材の寸法変化が起こり難く、すくい面でのクレーター摩耗も同時に抑制できることが判明した。

【0017】特にZrO₂は硬度が低く、耐摩耗性が低いため実用化されていなかったが、熱伝導率が断熱性に優れたAl₂O₃と比べても非常に小さい(20℃でAl₂O₃は0.054cal/cm \cdot sec \cdot ℃、ZrO₂は0.005cal/cm \cdot sec \cdot ℃:1000℃でAl₂O₃は0.015cal/cm \cdot sec \cdot ℃、ZrO₂は0.005cal/cm \cdot sec \cdot ℃)ため、母材の塑性変形を抑制すると共に母材の変形に伴う膜剥離を防止する効果に優れ、Al₂O₃層より薄いZrO₂層であってもAl₂O₃層とほぼ同一の優れた断熱効果が得られる。

【0018】ZrO₂中間層はAl₂O₃よりも薄い膜厚で優れた耐塑性変形性が得られるだけでなく、膜厚を薄くできただけ被覆後の面粗さが向上し、耐剥離性が向上することも判明した。更に驚くべきことに、ステンレス等の加工硬化しやすい被削材の切削において問題となる境界摩耗が減少し、耐欠損性が向上するという予想外の効果が得られた。その原因は明らかでないが、ZrO₂の硬度が低いため、変形能が大きいことに起因しているのではないかと考えられる。

【0019】ところで、特開昭54-28316号公報には、鋼切削時の耐クレーター摩耗性の向上を目的として、中間層にAl₂O₃等の酸化物、内側層と外側層にTi、Zr、Hfの1種又はその窒化物若しくは炭窒化物を被覆した被覆超硬合金部材が提案されている。

【0020】しかし、上記公報は最外層と鋼との潤滑性の向上、特にすくい面での鋼との反応性に着目した提案であり、逃げ面での耐摩耗性向上を意図した提案ではない。このため、最外層のTi、Zr、Hfの1種又はその窒化物若しくは炭窒化物の膜厚は薄く、実施例においても2 μ mの膜厚に被覆されている。従って、摩耗により簡単に下層の酸化物が露出することになるので、逃げ面での被削材の寸法変化を抑制することは難しい。このように、最外層に耐摩耗性の機能を期待していないことは、上記公報の第2頁右上欄17行～左下欄3行における、高速高送り切削時には最外層は酸化されてしまうため、直接Al₂O₃、ZrO₂等の酸化物が露出するという記載からも読み取ることができる。

【0021】このように、上記特開昭54-28316号公報の提案は本発明とは異なるものであるが、本発明では更に中間層として断熱性に優れたAl₂O₃又はZrO₂を採用し、従来よりも母材合金の塑性変形を抑制することができるので、被覆層の剥離が起こり難い。この被覆層剥離の抑制とは、高速切削による発熱で母材が弾性変形若しくは塑性変形し、変形能の小さい硬質被覆層が変形に追従できず、被覆層に大きな亀裂が導入され、

そこに被削材が溶着して層剥離する現象の抑制を意味する。しかも、外側層には耐摩耗性に優れたTi化合物が5 μ mより厚く被覆されていることから、断熱層である中間層が摩耗し、耐塑性変形性が急激に低下するような現象を避けることができる。更に逃げ面での耐摩耗性にも優れるため、被削材の寸法変化がなく、しかもすくい面でのクレーター摩耗も同時に抑制できる被覆硬質合金切削工具を得ることができたものである。

【0022】本発明の被覆硬質合金において、母材は超硬合金又はサーメット、即ち鉄族金属と周期律表のIV a、Va、VIa族元素の炭化物、窒化物、炭窒化物からなる硬質合金である。この母材の上に設ける硬質被覆層のうち、Ti系化合物の内側層は母材とAl₂O₃又はZrO₂の中間層との接着層として作用し、断熱性に優れた中間層はすくい面での耐クレーター摩耗性と共に耐塑性変形性を向上させ、更にTi系化合物の外側層は内側層よりも厚く被覆され、逃げ面での耐摩耗性の向上に寄与するものである。

【0023】従って、この被覆硬質合金からなる切削工具では、1000℃以下でのTi系化合物の優れた耐摩耗性のため逃げ面での耐摩耗性に優れ、被削材の寸法変化を小さくし、工具寿命も長くなる。しかも、逃げ面部分よりも高温となるすくい面部分においては、Ti系化合物の外側層が摩耗しても、その下層に断熱性に優れたAl₂O₃又はZrO₂の中間層が存在するため、優れた耐クレーター摩耗性が期待できる。工具にとってすくい面での摩耗は母材が露出しない限り問題にならないものであり、初期にTi系化合物の外側層が摩耗することは大きな障害とならない。この結果、本発明による切削工具は、低速から高速までの幅広い切削条件で、優れた耐摩耗性を発揮することができる。

【0024】硬質被覆層のうち、母材上に形成される内側層は、Tiの炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物及びホウ窒化物の少なくとも1層からなる。これらのTi系化合物を内側層として用いる理由は、母材である硬質合金との密着性に優れ、中間層であるAl₂O₃又はZrO₂との接着性にも優れているためである。又、その膜厚は、合計で0.1 μ m未満ではその効果がなく、5 μ mを越えると接着層として厚すぎるため、0.1~5 μ mの範囲とし、好ましくは0.5~3 μ mの範囲とする。

【0025】内側層上に形成する中間層は、Al₂O₃及び/又はZrO₂であるが、このAl₂O₃又はZrO₂中には50%以下の割合で他の酸化物、例えばZrO₂、Al₂O₃、HfO₂やTiO₂のほか、TiCやTiN等が含まれたり、又はZr、Al、Ti、Cl、N等が固溶していても良い。又、このAl₂O₃又はZrO₂を主体とする中間層は、1層でも複数層でも良く、他の膜質、例えばTiC、TiCN、TiN、TiBN、TiCO、TiCNO等のTi系化合物、ZrN、ZrC等

のZr系化合物、ZrO₂、Al₂O₃、HfO₂、TiO₂等の酸化物の薄膜により複数層に分割されていても良い。

【0026】このAl₂O₃又はZrO₂を主体とする中間層は、その優れた断熱性によって母材の塑性変形を抑制し、すくい面での耐クレーター摩耗性を改善する効果が大きい。特に、この中間層の断熱効果により、母材の熱変形に起因する膜剥離の抑制が可能となった効果は重要である。中間層の膜厚は、薄すぎるとその効果がなく又厚すぎると強度が低下するため、Al₂O₃の場合は5~50 μ mの範囲が好ましく、10~40 μ mの範囲が更に好ましい。又、ZrO₂の場合は、0.5~20 μ mの範囲が好ましく、3~15 μ mの範囲が更に好ましい。

【0027】中間層上に形成する外側層は、Tiの炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物、炭窒酸化物及びホウ窒化物の少なくとも1層からなり、逃げ面での耐摩耗性を向上させることに大きな効果がある。この外側層の膜厚を5 μ m以上とする理由について説明する。発明者らが実際の鋼部品加工ラインで使用済み工具を回収し、工具の損傷状態を調査したところ、逃げ面摩耗量V₂が0.05mm以上のものが殆どであった。図1に示すように切削工具Aは被削材Bに対して逃げ角5~6°で使用されるため、摩耗量V₂が0.05mmであるということは、図2に示すごとく母材1上の内側層2、中間層3及び外側層4からなる被覆層の摩耗厚さtは最大で約5 μ mとなる。従って、工具表面には摩耗厚さtに相当する5 μ m以上の耐摩耗性に優れた被覆層がないと耐摩耗性に劣る下層若しくは母材が露出し、短期に寿命となりやすい。このため、切削速度100~500m/minで優れた耐摩耗性を示す前記Ti化合物を外側層として5 μ m以上被覆することが必要である。しかしながら、その膜厚が100 μ mを越えると強度が低下するため、膜厚は5~100 μ mの範囲とするが、切削速度が300m/minを越える切削条件下では特に10 μ m以上の膜厚が好ましく、更に好ましくは15~50 μ mの範囲とする。

【0028】又、これら硬質被覆層の膜厚の合計は、中間層がAl₂O₃の場合は25~60 μ m、及びZrO₂の場合は20~60 μ mの範囲が好ましい。その理由は、合計膜厚が上記各下限値よりも薄いと、逃げ面の摩耗量が0.2mmを越えたとき母材が露出して急激な摩耗進行を引き起こすため、本発明によって被覆層の剥離が抑制されるにも拘らず、工具寿命を延長することができなくなり、又上限値の60 μ mを越えると工具の耐欠損性が低下するからである。

【0029】本発明者らは、本発明の構造の被覆合金を試作した際に、Al₂O₃やZrO₂の中間層の上にTi系化合物を被覆した場合、両者の密着力が低いため、外側のTi系化合物の膜厚を厚くすることが難しいことも

10

20

30

40

50

知見した。このため本発明では、中間層と外側層との間に、両者の密着力を向上させる薄膜を中間層に直接接した状態で設けることが好ましい。かかる薄膜としては、まず第1に、中間層が Al_2O_3 の場合には Al の窒化物又は酸窒化物があり、 ZrO_2 の場合には Zr の炭化物、窒化物、酸窒化物、炭酸化物、酸窒化物、又は炭酸酸化物がある。これらの薄膜の膜厚は $0.1 \sim 2 \mu m$ の範囲とすることが好ましい。更に、これらの薄膜と中間層との間で組成が連続的に変化している、即ち Al 含有薄膜の窒素含有量が中間層に近付くにつれて減少し且つ

酸素含有量は中間層に近付くにつれて増加し、また Zr 含有薄膜の窒素含有量及び／又は炭素含有量が中間層に近付くにつれて減少し且つ酸素含有量は中間層に近付くにつれて増加していると、更に密着力が向上するので好ましい。

【0030】又、密着力の向上のため中間層と外側層の間に中間層に接して設ける薄膜として、第2に、前記外側層のなかの $TiBN$ 、 $TiCO$ 、 $TiCNO$ も有効であるため、中間層に直接接した状態でこれらの薄膜を設けても良い。更に第3に、 $TiBNO$ 、 $TiNO$ 、又は

TiO_2 の薄膜も中間層に直接接して設ければ、密着力向上に有効である。これらの薄膜を設けることにより、 Al_2O_3 又は ZrO_2 の中間層及び Ti 系化合物の外側層との間に優れた密着力が得られ、層間剥離が起こり難くなり、一層優れた耐摩耗性を達成することができる。これらの薄膜の膜厚も上記同様 $0.1 \sim 2 \mu m$ の範囲とすることが好ましい。

【0031】更に、硬質被覆層、特に外側層が主に柱状結晶であると、耐欠損性等が向上するため、好ましいこと

が判明した。その理由は、化学蒸着法等によって母材上に硬質被覆層を蒸着したとき、母材と被覆層の熱膨張係数の差から被覆層に引張残留応力が発生するので、工具の耐欠損性を低下させることが多いが、図3及び図4に示すように、特に外側層4が主に柱状結晶5である場合には、柱状結晶5の粒界に亀裂6が入る形で引張残留応力が解放されやすく、工具寿命に至るような大きな欠損を引き起こし難くなるためであると推定される。

【0032】このため、母材1の上に Ti 系化合物の内側層2を設け、その上に Al_2O_3 又は ZrO_2 を主体とする中間層3を設け、更にその上に Ti 系化合物の外側層4を設けた本発明の被覆硬質合金において、特に外側層4を柱状結晶5にすることにより、その柱状結晶5の粒界に入る亀裂6によって引張残留応力が解放されるので、外側層5の膜厚を厚くすることが可能であり、一層優れた耐摩耗性を長期にわたって発揮できる。

【0033】このように硬質被覆層に入る亀裂の平均間隔を $20 \sim 40 \mu m$ に制御することにより、硬質被覆層の耐剥離性及び耐欠損性が特に優れたものとなることが判った。特に硬質被覆層の膜厚が $25 \mu m$ 以上の厚膜の場合には、上記範囲に亀裂間隔を制御する効果は絶大で

あり、従来は使用不可能と考えられていた厚膜の被覆層でも使用可能である。又、外側層又は内側層に入った亀裂の間隔が中間層に入った亀裂の間隔よりも小さくなるように亀裂の分布状態を制御することにより、特に優れた耐欠損性と耐摩耗性が得られる。

【0034】この亀裂の制御に関連して、上記の外側層4における柱状結晶5のアスペクト比が $5 \sim 80$ のとき、特に耐摩耗性及び耐欠損性の向上が著しい。ここでアスペクト比とは、図3に示すように、柱状結晶5の長さ l と結晶粒径 d の比 l/d である。その測定は、硬質被覆層の断面をTEMで撮影し、任意の3視野の平均値を求めることにより行った。

【0035】又、内側層のうち少なくとも最も厚い層を、アスペクト比 $5 \sim 30$ の柱状結晶を主体とする層で構成すれば、内側層の強度を向上させることができる。内側層のアスペクト比を上記範囲にすることで、特に厚膜化時に問題となりやすい内側層の膜中破壊を防止できることが判った。

【0036】更に、中間層の少なくとも1層をアスペクト比 $3 \sim 20$ の柱状結晶を主体とする層とすることにより、中間層の強度及び靱性を改善向上させることができる。特に、従来から強度や靱性が低下すると見られていた $5 \mu m$ 以上の厚膜の中間層でも、厚膜化しても Al_2O_3 等の結晶粒の粗大化は小さく且つアスペクト比を大きくできるため、厚膜化によってアスペクト比を上記範囲とすることで、かえって強度及び靱性に優れた膜質とすることが判明した。

【0037】中間層が Al_2O_3 を主体とする場合には、 $\alpha-Al_2O_3$ を主体とすることによりアスペクト比 $3 \sim 20$ の中間層を形成しやすく、更に Al_2O_3 中間層が(104)又は(116)にX線回折の最高ピーク強度を有するようにすることで、外側層との密着力を向上させることができる。しかも、中間層が Al_2O_3 からなるとき、この中間層が内側層と接する付近及び外側層と接する付近で、 Al_2O_3 の結晶系を $\kappa-Al_2O_3$ を主体とすることにより、内側層及び外側層との密着力を向上させることができる上、 $\alpha-Al_2O_3$ との密着力も向上することが判った。

【0038】外側層については、特に柱状結晶の $TiCN$ からなるとき、逃げ面での耐摩耗性及び耐剥離性に優れ、中でも $TiCN$ のC:N比がモル比で $5:5 \sim 7:3$ の範囲にある場合に、特に優れた耐摩耗性を示す。これは、 $TiCN$ のC:N比がこの範囲にあると被覆層の硬度、靱性のバランスが良く、優れた耐摩耗性と耐欠損性を示すためである。尚、C:N比のモル比は、ESC A (ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS) やEPMA (ELECTRON PROBE MICRO ANALYSIS) による分析又はX線分析で、 $TiCN$ 外側層の格子定数を求めることにより測定できる。

【0039】発明者らがX線分析で求めた結果では、

C:N比のモル比が5:5~7:3の範囲にあるTiCNの格子定数は4.275~4.295の範囲にあり、このときに特に優れた耐摩耗性と耐欠損性を示した。この結果は、化学量論組成のTiCNで考えるとずれを含むが、TiCNが例えばTi(CN)_{0.9}のような非化学量論組成を持つことがあるため、このようなずれが生じたものと思われる。又、外側層のTiCNを主体とする層が、(111)、(422)、又は(311)にX線回折の最高ピーク強度を有することにより、その下層との層間密着力に優れた膜とすることができる。

【0040】本発明に係わる硬質被覆層は、通常の化学蒸着法あるいは物理蒸着法により形成することができる。例えば、中間層の上にTiCNの外側層を化学蒸着法により形成する場合、原料ガスのTi源としてTiCl₄、炭素源及び窒素源として有機炭窒化合物、キャリアガスとして水素ガスを用いて、700~1100℃、500 Torr以下の圧力でTiCNを被覆すると、中間層上に均一で微細な核生成が行われるため中間層との密着力に優れ、層間剥離を起こし難く、優れた耐摩耗性を発揮する硬質被覆層を得ることができる。

【0041】特に、上記方法において、炭素源及び窒素源として有機炭窒化合物、例えばCH₃CNを用いると、TiCN外側層の結晶粒を柱状結晶にしやすく、その柱状結晶のアスペクト比を大きくすることが容易であって、しかもC:N比のモル比も5:5~7:3の範囲にあるTiCN外側層を形成しやすい。

【0042】更に好ましい態様として、本発明の被覆硬質合金において、外側層の上に、更にAl₂O₃、ZrO₂、又はHfO₂等の酸化物からなる少なくとも1層の外側

薄膜を合計で0.5~5μmの膜厚で設けることにより、境界摩耗、摩耗部以外でのTi化合物外側層の膜質劣化を防ぐことができる。特に境界摩耗の抑制効果は、ステンレス等の難削材の切削において顕著であった。外側薄膜の膜厚は、0.5μmより薄いと効果が小さく、5μmを越えると逃げ面での耐摩耗性が低下するため好ましくなく、好適には1~3μmの範囲である。

【0043】本発明の被覆硬質合金で形成される切削工具の切刃においては、被覆層の一部が除去されて、面粗さRaの平均値が0.05μm以下である表面が形成されていることが好ましい。切刃部分にこのような平滑な表面を形成することによって、耐摩耗性に優れた切削工具を提供することができる。尚、本発明の被覆硬質合金の最外表面には、使用済みコーナーの識別に役立つTiNやZrN等の黄金色を示す薄膜が被覆されても良い。

【0044】

【実施例】以下に本発明の実施形態を実施例で示すが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

20 【0045】実施例1

母材として、ISO M20超硬合金（母材イ）、ISO K20（母材ロ）、及び市販のサーメット工具（母材ハ）を用意し、各母材上に公知の化学蒸着法により蒸着温度1000℃で表1に示す硬質被覆層のいずれかを形成し、それぞれSNGN120408のチップ形状の工具を作製した。

【0046】

【表1】

記号	硬質被覆層の構成（左側が母材側、括弧内は膜厚(μm)）
A	TiN(0.5)/ZrO ₂ (3)/TiCN(15)
B	TiC(0.5)/TiCN(3)/TiBN(0.5)/ZrO ₂ (1)/TiN(7)
C	TiCN(2)/TiCO(0.5)/ZrO ₂ (5)/TiCN(20)
D	TiN(0.5)/TiCN(0.5)/ZrO ₂ (18)/TiCN(30)/TiC(10)
E	ZrO ₂ (3)/TiCN(15)
F	TiN(0.5)/ZrO ₂ (0.3)/TiCN(15)
G	TiN(0.5)/TiCN(15)/ZrO ₂ (3)
H	TiN(0.5)/ZrO ₂ (3)
I	TiN(1)/TiBN(0.5)/ZrO ₂ (3)/TiC(0.5)/TiCN(10)
J	TiN(0.5)/Al ₂ O ₃ (10)/TiCN(15)
K	TiC(0.5)/TiCN(3)/TiBN(0.5)/Al ₂ O ₃ (5)/TiN(7)
L	TiCN(2)/TiCO(0.5)/Al ₂ O ₃ (20)/TiCN(20)
M	TiN(0.5)/TiCN(0.5)/Al ₂ O ₃ (45)/TiCN(30)/TiC(10)
N	Al ₂ O ₃ (10)/TiCN(15)
O	TiN(0.5)/Al ₂ O ₃ (2)/TiCN(15)
P	TiN(0.5)/TiCN(15)/Al ₂ O ₃ (10)
Q	TiN(0.5)/Al ₂ O ₃ (10)
R	TiN(1)/TiBN(0.5)/Al ₂ O ₃ (10)/TiC(0.5)/TiCN(10)

（注）表中の硬質被覆層の構成に関して、左側が母材側及び括弧内は膜厚(μm)を表す（以下の表においても同様）。

【0047】上記のごとく母材上に硬質被覆層を形成した各チップを用い、下記表2の切削条件でSCM415の被削材を切削加工し、それぞれ切削性能を評価した。その結果を表3に、母材と硬質被覆層の組合せと共に示

切削条件	切削速度 (m/min)	送り (mm/rev)	切込み (mm)	切削油	ホルダー	寿命判定基準
a	500	0.5	1.5	無し	FN11R44A	$V_s = 0.15\text{mm}$
b	200	0.4	1.5	有り	FN11R44A	$V_s = 0.15\text{mm}$
c	100	0.3	1.5	無し	FN11R44A	欠損

【0049】

【表3】

試料	母材	被覆層	切 削 性 能	
			切削条件a	切削条件b
1	イ	A	5分27秒	99分52秒
2	ロ	B	3分41秒	46分19秒
3	ハ	C	9分33秒	91分12秒
4	イ	D	17分26秒	70分40秒
5*	イ	E	38秒で剥離	1分31秒で剥離
6*	イ	F	59秒で欠損	84分17秒
7*	イ	G	43秒で欠損	17分10秒
8*	イ	H	25秒で欠損	1分24秒で欠損
9	イ	J	5分11秒	102分17秒
10	ロ	K	4分23秒	61分27秒
11	ハ	L	9分 8秒	89分46秒
12	イ	M	18分39秒	73分51秒
13*	イ	N	19秒で剥離	2分14秒で剥離
14*	イ	O	45分で欠損	87分35秒
15*	イ	P	1分56秒	29分 7秒
16*	イ	Q	2分 4秒	16分29秒

(注) 表中の*を付した試料は比較例である(以下同じ)。

【0050】上記の結果から、本発明例の試料1~4及び9~12の各チップは、高速切削(切削条件a)だけ

した。

【0048】

【表2】

10 でなく低速切削(切削条件b)でも優れた切削性能を示すことが分かる。試料1と5及び9と13の比較により、内側層としてTi系化合物を有する効果が分かる。試料1と6及び9と14の比較から中間層の膜厚が所定範囲より薄いと効果が小さいことがわかり、又試料1と7及び9と15の比較によつて ZrO_2 及び Al_2O_3 は外側層として被覆するよりも中間層として用いる方が耐摩耗性に優れることが分かる。試料1と8及び9と16の比較によつて、外側層としては ZrO_2 や Al_2O_3 よりもTi系化合物の方が耐摩耗性に優れていることが分かる。

【0051】実施例2

前記実施例1における母材イの表面に下記表4に示す硬質被覆層を形成し、試料17~28のチップを準備した。これらのチップを用いて切削条件bにより実施例1と同様に切削性能を評価した。又、図5に示すように円周上に4つの溝8を有するSCM435からなる被削材7を用いて、前記表3の切削条件cにより耐欠損性を試験した。耐欠損性はチップが欠けるまでの切削時間で評価した。これらの結果を、表4にまとめて示した。

【0052】

【表4】

試料	硬質被覆層の構成	耐摩耗性	耐欠損性
		切削条件b	切削条件c
17*	ZrO_2 (3)/TiCN(15)	1分49秒で剥離	3分11秒
18	TiC(0.2)/ ZrO_2 (3)/TiCN(15)	67分45秒	5分 7秒
19	TiC(0.5)/ ZrO_2 (3)/TiCN(15)	91分27秒	6分50秒
20	TiC(3)/ ZrO_2 (3)/TiCN(15)	113分21秒	6分24秒
21	TiC(5)/ ZrO_2 (3)/TiCN(15)	97分14秒	5分59秒
22*	TiC(10)/ ZrO_2 (3)/TiCN(15)	88分 5秒	4分33秒
23*	Al_2O_3 (10)/TiCN(15)	1分38秒で剥離	2分50秒
24	TiC(0.2)/ Al_2O_3 (10)/TiCN(15)	65分51秒	4分29秒
25	TiC(0.5)/ Al_2O_3 (10)/TiCN(15)	89分33秒	5分41秒
26	TiC(3)/ Al_2O_3 (10)/TiCN(15)	115分54秒	5分12秒
27	TiC(5)/ Al_2O_3 (10)/TiCN(15)	93分29秒	4分44秒
28*	TiC(10)/ Al_2O_3 (10)/TiCN(15)	87分47秒	3分47秒

【0053】上記の結果から分かるように、内側層としてTi系化合物のない試料17及び23は被覆層の密着力が低いため、耐摩耗性試験において早期に被覆層の剥

離が発生し、極めて短寿命であった。試料22及び28の各チップは内側層の膜厚が厚いため、やや耐欠損性に欠ける結果となったが、耐摩耗性については優れてい

る。これに対し本発明例の試料 1 8 ~ 2 1 及び 2 4 ~ 2 7 では、耐摩耗性と耐欠損性に優れ、特に試料 1 9 と 2 0 及び 2 5 と 2 6 は耐摩耗性と耐欠損性のバランスに優れている。

【 0 0 5 4 】 実施例 3

前記実施例 1 における母材口の表面に下記表 5 に示す硬質被覆層を形成し、試料 2 9 ~ 4 2 の各チップを準備し

試料	硬質被覆層の構成
29*	TiCN(2)/ZrO ₂ (0.3)/TiC(13)
30	TiCN(2)/ZrO ₂ (0.5)/TiC(13)
31	TiCN(2)/ZrO ₂ (3)/TiC(13)
32	TiCN(2)/ZrO ₂ (10)/TiC(13)
33	TiCN(2)/ZrO ₂ (15)/TiC(13)
34	TiCN(2)/ZrO ₂ (20)/TiC(13)
35*	TiCN(2)/ZrO ₂ (30)/TiC(13)
36*	TiCN(2)/Al ₂ O ₃ (0.5)/TiC(13)
37	TiCN(2)/Al ₂ O ₃ (5)/TiC(13)
38	TiCN(2)/Al ₂ O ₃ (10)/TiC(13)
39	TiCN(2)/Al ₂ O ₃ (20)/TiC(13)
40	TiCN(2)/Al ₂ O ₃ (38)/TiC(13)
41	TiCN(2)/Al ₂ O ₃ (48)/TiC(13)
42*	TiCN(2)/Al ₂ O ₃ (60)/TiC(13)

【 0 0 5 6 】 上記の結果から分かるように、中間層の膜厚が薄い試料 2 9 と 3 6 及び中間層の膜厚が厚い試料 3 5 と 4 2 以外は、耐摩耗性と耐欠損性のバランスに優れた切削性能を示し、中でも試料 3 1 ~ 3 3 及び 3 8 ~ 4 0 の各チップは特に優れた性能性能を示した。

【 0 0 5 7 】 実施例 4

前記実施例 1 における母材ハの表面に下記表 6 に示す硬

試料	硬質被覆層の構成	耐摩耗性 切削条件 a	耐摩耗性 切削条件 b	耐欠損性 切削条件 c
43*	TiN(4)/ZrO ₂ (3)/TiCN(2)	1分12秒欠損	8分12秒欠損	9分47秒
44	TiN(4)/ZrO ₂ (3)/TiCN(10)	4分15秒	22分39秒	8分41秒
45	TiN(4)/ZrO ₂ (3)/TiCN(15)	5分49秒	53分10秒	7分58秒
46	TiN(4)/ZrO ₂ (3)/TiCN(30)	7分 3秒	85分14秒	6分35秒
47	TiN(4)/ZrO ₂ (3)/TiCN(46)	6分11秒	72分51秒	6分 7秒
48	TiN(4)/ZrO ₂ (3)/TiCN(95)	5分20秒	65分32秒	3分29秒
49*	TiN(4)/ZrO ₂ (3)/TiCN(120)	3分 5秒	49分 8秒	2分36秒
50*	TiN(4)/Al ₂ O ₃ (10)/TiCN(2)	3分5秒欠損	18分3秒欠損	8分 2秒
51	TiN(4)/Al ₂ O ₃ (10)/TiCN(10)	7分24秒	25分14秒	7分15秒
52	TiN(4)/Al ₂ O ₃ (10)/TiCN(15)	9分28秒	55分21秒	6分39秒
53	TiN(4)/Al ₂ O ₃ (10)/TiCN(30)	10分31秒	84分53秒	5分56秒
54	TiN(4)/Al ₂ O ₃ (10)/TiCN(46)	11分23秒	74分31秒	5分12秒
55	TiN(4)/Al ₂ O ₃ (10)/TiCN(95)	10分19秒	63分16秒	3分 4秒
56*	TiN(4)/Al ₂ O ₃ (10)/TiCN(120)	6分 5秒	52分47秒	1分57秒

【 0 0 5 9 】 上記の結果から分かるように、TiCNの外側層の膜厚が薄い試料 4 3 と 5 0 及び外側層の膜厚が厚い試料 4 9 と 5 6 以外は、耐摩耗性と耐欠損性のバランスに優れた切削性能を示し、中でも試料 4 5 ~ 4 7 及

た。これらのチップを用いて切削条件 a により実施例 1 と同様に切削性能を評価した。又、実施例 2 と同様にし、切削条件 c により耐欠損性を試験した。これらの結果を表 5 にまとめて示した。

【 0 0 5 5 】

【 表 5 】

耐摩耗性 切削条件 a	耐欠損性 切削条件 c
2分18秒で欠損	7分19秒
8分22秒	8分51秒
13分37秒	9分25秒
15分41秒	8分31秒
14分18秒	8分17秒
12分34秒	7分15秒
11分16秒	6分 8秒
1分13秒で欠損	6分52秒
9分51秒	7分24秒
12分 3秒	7分33秒
12分54秒	6分53秒
12分29秒	5分47秒
10分47秒	3分51秒
10分21秒	2分28秒

質被覆層を形成し、試料 4 3 ~ 5 6 のチップを準備した。これらのチップを用いて切削条件 a 及び b により実施例 1 と同様に切削性能を評価し、又実施例 2 と同様にして切削条件 c により耐欠損性を試験した。これらの結果を表 6 にまとめて示した。

【 0 0 5 8 】

【 表 6 】

耐摩耗性 切削条件 a	耐摩耗性 切削条件 b	耐欠損性 切削条件 c
1分12秒欠損	8分12秒欠損	9分47秒
4分15秒	22分39秒	8分41秒
5分49秒	53分10秒	7分58秒
7分 3秒	85分14秒	6分35秒
6分11秒	72分51秒	6分 7秒
5分20秒	65分32秒	3分29秒
3分 5秒	49分 8秒	2分36秒
3分5秒欠損	18分3秒欠損	8分 2秒
7分24秒	25分14秒	7分15秒
9分28秒	55分21秒	6分39秒
10分31秒	84分53秒	5分56秒
11分23秒	74分31秒	5分12秒
10分19秒	63分16秒	3分 4秒
6分 5秒	52分47秒	1分57秒

び試料 5 2 ~ 5 4 の各チップは特に優れた性能性能を示した。

【 0 0 6 0 】 又、前記実施例 3 の表 5 及び実施例 4 の表 6 に示す結果から、硬質被覆層の合計膜厚が 2 0 ~ 6 0

17

μm の範囲内にある試料 32、33、37~39、45~47、52~54の各チップは、耐摩耗性と耐欠損性のバランスが特に優れていることが分かる。

【0061】実施例 5

前記実施例 1 における母材イの表面に、前記表 1 の記号 I 又は記号 R の構成からなる硬質被覆層を形成し、試料 57~68 のチップを準備した。尚、これらの試料における最外側の TiCN 層の結晶粒の形状を成膜条件を変えることで変化させ、それぞれのアスペクト比を下記表 7 に示した。これらのチップを用いて実施例 1 と同様に切削条件 b により切削性能を評価し、又実施例 2 と同様にして切削条件 c により耐欠損性を試験した。これらの結果を表 7 にまとめて示した。

【0062】

【表 7】

試料	被覆層 の構成	TiCN 層の アスペクト比	耐摩耗性 切削条件 b	耐欠損性 切削条件 c
57	I	1.5	48分21秒	4分 9秒
58	I	5	72分44秒	6分11秒
59	I	15	81分 9秒	7分59秒
60	I	35	86分12秒	9分 5秒
61	I	70	78分37秒	8分21秒
62	I	100	60分11秒	8分 5秒
63	R	1.5	51分13秒	3分25秒
64	R	5	70分32秒	5分16秒
65	R	15	79分45秒	7分 4秒
66	R	35	85分11秒	8分21秒
67	R	70	78分 7秒	7分36秒
68	R	100	62分24秒	7分54秒

【0063】外側層のうちの最外側の TiCN 層を構成する TiCN のアスペクト比が 5~80 の範囲内にある場合、耐摩耗性及び耐欠損性に優れ、中でも試料 59 と 60 及び 65 と 66 は特に優れた性能を示すことが分かる。

【0064】実施例 6

前記実施例 1 で作製した試料 1 (母材イ、硬質被覆層記号 A)、及び試料 9 (母材イ、硬質被覆層 J) の各チップの外側層である TiCN 層の C:N 比を、X 線回折法により格子定数を求めて算出したところ、モル比で 4:6 であった。次に、試料 1 及び試料 9 と内側層及び中間層は同じであるが、原料ガスの流量比を変化させることで下記表 8 に示すように C:N 比の異なる TiCN 層を外側層として形成し、試料 1-4 及び 9-4 のチップを作製した。

【0065】これらのチップを用いて実施例 1 と同様に切削条件 a 及び b により切削性能を評価し、又実施例 2 と同様にして切削条件 c により耐欠損性を試験した。これらの結果を表 8 にまとめて示した。

【0066】

【表 8】

18

試料	TiCN 層 C:N 比	耐摩耗性 切削条件 a	耐摩耗性 切削条件 b	耐欠損性 切削条件 c
1	4:6	5分27秒	99分52秒	5分59秒
1-1	5:5	8分 5秒	127分24秒	6分56秒
1-2	6:4	9分17秒	140分15秒	6分28秒
1-3	7:3	8分31秒	157分18秒	5分31秒
1-4	8:2	7分42秒	128分 9秒	4分20秒
9	4:6	5分11秒	102分17秒	5分22秒
9-1	5:5	7分23秒	124分32秒	6分13秒
9-2	6:4	8分54秒	141分 8秒	5分54秒
9-3	7:3	7分42秒	149分44秒	4分57秒
9-4	8:2	7分21秒	137分51秒	3分42秒

【0067】上記の結果から、C:N 比がモル比で 5:5~7:3 の範囲にある試料 69~71 及び 73~75 の各チップは、耐摩耗性及び耐欠損性に優れており、優れた切削性能を示すことが分かる。

【0068】実施例 7

実施例 1 の試料 4 (母材イ、硬質被覆層 D) と試料 12 (母材イ、硬質被覆層 M) を作製するに際して、外側層のうちの TiCN 層の形成を、原料ガスとして TiCl₄ と CH₃CN 及びキャリアガスとして水素ガスを用い、1000℃及び 50 Torr の圧力で行うことにより、試料 4-1 と試料 12-1 のチップを作製した。得られたチップを用いて、切削条件 a 及び b により切削性能を評価した結果を表 9 に示した。

【0069】又、通常の CVD 法により、原料ガスとして TiCl₄ と CH₄ と窒素ガス、及びキャリアガスとして水素ガスを用いた以外、上記と同様にして TiCN 層を形成した前記実施例 1 の試料 4 と 12 について、同様に評価した結果を表 9 に併せて示した。表 9 から、原料ガスとして CH₃CN を用いた試料 77 と 78 の方が優れた切削性能を示すことが分かる。

【0070】

【表 9】

試料	耐摩耗性 切削条件 a	耐摩耗性 切削条件 b
4	17分26秒	70分40秒
4-1	28分15秒	111分 9秒
12	18分39秒	75分51秒
12-1	24分51秒	103分14秒

【0071】実施例 8

前記実施例 2 の試料 19 及び 25 の各チップにおいて、ZrO₂ 又は Al₂O₃ の中間層と TiCN の外側層との間に、TiBN、TiBNO、TiNO、TiCO、TiCNO、又は TiO₂ からなる薄膜を、通常の CVD 法により 1000℃で約 0.5 μm の膜厚に形成した試料 19-1~6 及び試料 25-1~6 のチップを作製した。尚、原料ガスは、膜質に応じて TiCl₄、CH₄、N₂、H₂、CO、NH₃、BCl₃ を使用した。得られた各チップについて、切削条件 b による耐摩耗性及び切削

条件cによる耐久損性を評価した結果を、薄膜のない試料19及び25のチップと比較して表10に示した。

【0072】

【表10】

試料	薄 膜	耐摩耗性	耐久損性
		切削条件b	切削条件c
19	無し	91分27秒	6分50秒
19-1	TiBN	123分 7秒	7分24秒
19-2	TiBNO	115分43秒	7分18秒
19-3	TiNO	112分14秒	6分49秒
19-4	TiCO	128分51秒	6分31秒
19-5	TiCNO	136分21秒	7分 6秒
19-6	TiO ₂	109分32秒	6分31秒
25	無し	89分33秒	5分41秒
25-1	TiBN	131分17秒	7分15秒
25-2	TiBNO	125分23秒	7分 4秒
25-3	TiNO	108分 5秒	6分35秒
25-4	TiCO	133分41秒	6分52秒
25-6	TiCNO	147分59秒	7分29秒
25-7	TiO ₂	102分31秒	6分19秒

【0073】この結果から、ZrO₂又はAl₂O₃の中間層とTiCNの外側層との間に、TiBN、TiBNO、TiNO、TiCO、TiCNO、又はTiO₂からなる薄膜を形成した試料19-1～6及び試料25-1～6は、これらの薄膜のない試料19及び25よりも、優れた切削性能を示すことが分かる。

【0074】実施例9

前記実施例4の試料46のチップにおいて、ZrO₂の中間層とTiCNの外側層との間に、ZrC、ZrCN、ZrN、ZrCO、ZrCNO、ZrNOからなる薄膜を、通常のCVD法により1000℃で約0.5μmの膜厚に形成した試料46-1～6のチップを作製した。尚、原料ガスは膜質に応じてZrCl₄、CO₂、N₂、H₂を使用した。得られた各チップについて、切削条件bでの耐摩耗性及び切削条件cでの耐久損性を評価した結果を、試料46のチップと比較して表11に示した。

【0075】又、試料53のチップにおいて、Al₂O₃の中間層とTiCNの外側層との間に、AlN又はAl

試料	中間層	塑性変形量	境界摩耗量	耐久損性
	(μm)	(mm)	(mm)	切削条件c
19	ZrO ₂ (3)	0	0.13	6分50秒
19-7	Al ₂ O ₃ (3)	0.07	0.32	6分12秒
19-8	Al ₂ O ₃ (10)	0.02	0.35	5分53秒
19-9	Al ₂ O ₃ (20)	0	0.41	5分34秒

(注) 中間層の括弧内は膜厚(μm)である。

【0080】この結果より、中間層としてZrO₂を有する試料19のチップは、中間層としてAl₂O₃を被覆した他の試料19-7～9のチップと比較して、境界摩耗量が小さく、塑性変形量も同一膜厚の試料19-7よ

りONからなる薄膜を、通常のCVD法により1000℃で約0.5μmの膜厚に形成した試料53-1～2のチップを作製した。尚、原料ガスは、膜質に応じてAlCl₃、CO₂、N₂、H₂を使用した。得られた各チップについて、同様に耐摩耗性及び耐久損性を評価した結果を試料53のチップと比較して表11に併せて示した。

【0076】

【表11】

試料	薄 膜	耐摩耗性	耐久損性
		切削条件b	切削条件c
46	無し	85分14秒	6分35秒
46-1	ZrC	131分12秒	7分19秒
46-2	ZrCN	138分41秒	7分28秒
46-3	ZrN	125分33秒	7分34秒
46-4	ZrCO	142分29秒	7分 9秒
46-5	ZrCNO	135分 8秒	7分18秒
46-6	ZrNO	121分19秒	7分47秒
53	無し	84分53秒	5分56秒
53-1	AlN	145分21秒	7分19秒
53-2	AlON	151分39秒	7分 2秒

【0077】上記の結果から、ZrO₂中間層とTiCNの外側層との間にZ化合物の薄膜を形成した試料46-1～6、及びAl₂O₃中間層とTiCNの外側層との間にAlN又はAlONの薄膜を形成した試料53-1～2は、これらの薄膜のない試料46又は53と比較して優れた切削性能を示すことが分かる。

【0078】実施例10

前記実施例2の試料19のチップの中間層を、Al₂O₃で置き換えて被覆した試料19-7～9を作製した。これらのチップを用いて、SUS304を切削速度350m/min、送り0.5mm/rev、切込み1.5mmの条件で湿式にて20分間切削し、塑性変形量と境界摩耗量を測定した。又、前記表4の切削条件cでの耐久損性を評価し、これらの結果を表12に示した。

【0079】

【表12】

りも小さくなり、且つ耐久損性にも優れていることが分かる。

【0081】実施例11

前記実施例5の試料59(硬質被覆層I)及び試料65

(硬質被覆層 R) の各チップの硬質被覆層上に、更に下記表 1 3 に示す外側薄膜を被覆したチップをそれぞれ作製した。これらの各チップを用いて、切削条件 a 及び b による切削試験を行い、更に実施例 1 0 の切削条件 c に

試料	外 側 薄 膜 の 構 成
59	無し
59-1	Al ₂ O ₃ (2) / TiN (0.5)
59-2	TiBN (0.5) / Al ₂ O ₃ (1)
59-3	ZrO ₂ (1)
59-4	TiCN (0.5) / Al ₂ O ₃ (3) / TiN (0.5)
59-5	HfCN (0.5) / HfO ₂ (1)
65	無し
65-1	Al ₂ O ₃ (2) / TiN (0.5)
65-2	TiBN (0.5) / Al ₂ O ₃ (1)
65-3	ZrO ₂ (1)
65-4	TiCN (0.5) / Al ₂ O ₃ (3) / TiN (0.5)
65-5	HfCN (0.5) / HfO ₂ (1)

【0083】上記の結果から、TiCNの外側層の上に、更にAl₂O₃、ZrO₂、HfO₂等の酸化物又はTiN等からなる薄膜を被覆した試料59-1～5及び試料65-1～5の各試料は、特にステンレスの切削での境界摩耗の抑制に優れることが分かる。

【0084】実施例 1 2

実施例 4 の試料 4 6 のチップにおいて、ZrO₂ の中間層とTiCNの外側層との間に実施例 9 と同様にZrN又はZrNOからなる薄層を形成した試料 4 6 - 3 と 6 を作製した。又、実施例 4 の試料 5 3 のチップについて、Al₂O₃ の中間層とTiCNの外側層との間にAlN又はAlONからなる薄層を形成した試料 5 3 - 1 と 2 のチップも作製した。

【0085】更に、上記の薄層について、ZrO₂ からZrN又はZrNOまで組成が連続的に変化した薄層を約0.5μmの膜厚で形成した試料 4 6 - 7 と 8、及びAl₂O₃ からAlN又はAlONまで組成が連続的に変化した薄層を約0.5μmの膜厚で形成した試料 5 3 - 3 と 4 のチップも作製した。これらの組成を連続的に変化した薄層は通常のCVD法を用いて温度を900℃から1000℃まで連続的に変化させながら、CO₂ / N₂ の原料ガス比を連続的に減少させることにより作製した。

【0086】これらの各チップを用いて、切削条件 b により耐摩耗性及び切削条件 c により耐欠損性を評価し、薄層の組成を連続的に変化させた試料 4 6 - 7 と 8 及び試料 5 3 - 3 ～ 4 と、変化させていない試料 4 6 - 3 と 6 及び 5 3 - 1 と 2 を比較して、表 1 4 に示した。

【0087】

【表 1 4】

より境界摩耗量を求め、その結果を表 1 3 に併せて示した。

【0082】

【表 1 3】

耐摩耗性	耐摩耗性	境界摩耗量
切削条件 a	切削条件 b	(mm)
5分32秒	81分 9秒	0.15
7分15秒	83分14秒	0.06
6分49秒	85分46秒	0.07
7分 5秒	84分28秒	0.08
7分38秒	79分31秒	0.03
7分24秒	82分17秒	0.07
4分57秒	79分45秒	0.33
6分39秒	81分33秒	0.12
6分 7秒	84分16秒	0.14
5分45秒	82分51秒	0.15
7分28秒	78分27秒	0.10
6分54秒	83分48秒	0.17

耐摩耗性 耐欠損性

試 料	薄層の組成	切削条件 b	切削条件 c
46-3	ZrN	125分33秒	7分34秒
46-6	ZrNO	121分19秒	7分47秒
46-7	ZrO ₂ ~ ZrN	154分25秒	8分15秒
46-8	ZrO ₂ ~ ZrNO	150分13秒	8分35秒
53-1	AlN	145分21秒	7分19秒
53-2	AlON	151分39秒	7分 2秒
53-3	Al ₂ O ₃ ~ AlN	183分13秒	8分14秒
53-4	Al ₂ O ₃ ~ AlON	186分11秒	8分 9秒

【0088】上記の結果から、中間層と上側層との間に薄層を形成した場合、その薄層の組成を中間層から連続的に変化させた試料が、組成を変化させていない試料よりも優れた切削性能を示すことが判る。

【0089】実施例 1 3

実施例 2 の試料 2 6 において、TiCNの外側層を被覆する際に、コーティング温度及びガス組成を変化させて、配向性の異なるTiCN外側層を形成した試料 2 6 - 1 ～ 6 を作製した。各試料について、X線回折での最高ピーク強度を示す回折面と、上記実施例 1 2 と同様に切削性能を評価した結果を表 1 5 に併せて示した。

【0090】

【表 1 5】

最高ピーク強度	耐摩耗性	耐欠損性
を示す回折面	切削条件 b	切削条件 c
26-1 (111)	112分15秒	5分17秒
26-2 (422)	124分32秒	5分25秒
26-3 (311)	115分54秒	5分12秒
26-4 (220)	63分41秒	4分36秒
26-5 (420)	75分18秒	4分49秒
26-6 (331)	71分25秒	4分21秒

50 【0091】以上の結果から、TiCN外側層のX線回

折の最高ピーク強度が (111)、(422)、(311) のいずれかにある場合、他の場合に比べて優れた切削性能を示すことが判る。

【0092】実施例 14

実施例 1 と同様にして、母材イの上に、内側から順に TiN (0.5 μm)、TiCN (3 μm)、TiBN (0.5 μm)、ZrO₂ (1 μm)、Al₂O₃ (15 μm)、AlON (0.5 μm)、TiCN (10 μm) からなる構造の硬質被覆層を形成するに際して、内側層の TiCN 層を形成するときの温度及びガス組成比を変化させてアスペクト比の異なる TiCN 層を形成した試料 69-1~5 の各チップを作製した。得られた各試料のチップの切削性能を性能条件 a と c により評価し、結果を表 16 に示した。

【0093】

【表 16】

試 料	TiCN 内側層		耐摩耗性	耐欠損性
	7x [°] 外比	切削条件 a		
69-1	3	5分15秒	6分 7秒	
69-2	7	8分21秒	7分21秒	
69-3	15	10分34秒	7分52秒	
69-4	26	9分27秒	7分35秒	
69-5	42	6分18秒	6分41秒	

【0094】上記の結果から、内側層のうちの最も厚い層である TiCN 層のアスペクト比を 5~30 の範囲にすることによって、優れた切削性能が得られることが判る。

【0095】実施例 15

実施例 3 の試料 38 において、Al₂O₃ 中間層の結晶粒径を成膜温度とガス組成を変えることで変化させ、アスペクト比の異なる Al₂O₃ 層を被覆した試料 38-1~5 を作製した。得られた各チップについて、上記と同様に評価した切削性能を表 17 に示した。

【0096】

【表 17】

試 料	Al ₂ O ₃ 層		耐摩耗性	耐欠損性
	7x [°] 外比	切削条件 a		
38-1	1	12分10秒	5分41秒	
38-2	3	12分 3秒	7分33秒	
38-3	8	12分21秒	8分 5秒	
38-4	17	12分15秒	7分21秒	
38-5	25	11分50秒	6分 3秒	

【0097】上記の結果から、中間層の Al₂O₃ 層のアスペクト比が 3~20 の範囲にある試料 38-2~4 のチップは、他のものに比較して優れた切削性能を有することが判る。

【0098】実施例 16

実施例 9 の試料 53-2 について、中間層の Al₂O₃ の結晶系を成膜温度とガス組成を変えることで変化させ、その結晶系が κ と α の 2 種類の試料 53-2-a、b を

作製した。又、上記中間層の Al₂O₃ の結晶系が、TiN の内側層と接する層及び TiCN の外側層と接する層で共に膜厚約 1.0 μm の κ-Al₂O₃ からなり、これらに挟まれた部分の結晶系が α-Al₂O₃ からなる試料 53-2c を作製した。

【0099】これら中間層の成膜は H₂、CO₂、AlCl₃ を原料ガスとし、κ-Al₂O₃ の形成時には 950℃ で 50 Torr、CO₂=2% とし、α-Al₂O₃ の形成時には 1050℃ で 50 Torr、CO₂=5% とすることにより行った。又、κ-Al₂O₃ と α-Al₂O₃ の形成の間で、真空度を 10⁻¹ Torr 以下の高真空とした。

【0100】このようにして得られた各チップについて、切削条件 b と c により切削性能を評価した結果を表 18 に示した。中間層の Al₂O₃ の結晶系を、α-Al₂O₃ を主体とする (試料 53-2b) ことにより、更には κ→α→κ と変化させる (試料 53-2c) ことにより、一層優れた切削性能が得られることが判る。

【0101】

【表 18】

試 料	中間層の Al ₂ O ₃ 結晶系		耐摩耗性	耐欠損性
	Al ₂ O ₃ 結晶系	切削条件 b		
53-2-a	κ-Al ₂ O ₃ 主体	151分39秒	7分 2秒	
53-2-b	α-Al ₂ O ₃ 主体	162分15秒	8分17秒	
53-2-c	κ→α→κ	175分23秒	8分31秒	

【0102】実施例 17

実施例 4 の試料 51 のチップについて、中間層の Al₂O₃ 層の配向性を成膜温度及びガス組成の制御により変化させ、試料 51-1~5 のチップを得た。これらの各チップの切削性能を切削条件 b と c により評価し、Al₂O₃ の X 線回折による最高ピーク強度を示す回折面と共に結果を表 19 に示した。

【0103】

【表 19】

試 料	最高ピーク強度を示す回折面		耐摩耗性	耐欠損性
	を示す回折面	切削条件 b		
51-1	(104)	52分21秒	8分 4秒	
51-2	(116)	42分33秒	7分52秒	
51-3	(113)	25分14秒	7分15秒	
51-4	(024)	28分17秒	6分59秒	
51-5	(300)	26分22秒	7分 3秒	

【0104】以上の結果から、中間層の Al₂O₃ が (104) 又は (116) に X 線回折の最高ピーク強度を有する場合に、優れた切削性能を示すことが判る。

【0105】実施例 18

実施例 14 の試料 69-3 において、TiCN 内側層と TiCN 外側層のアスペクト比が Al₂O₃ 中間層のアスペクト比よりも 2 倍以上大きい試料 69-3-a と、2 倍以下の試料 69-3-b を作製した。

【0106】これらの試料の被覆層の亀裂間隔を、試料

断面の鏡面研磨後の光学顕微鏡による倍率 5 0 0 倍で 5 視野測定により行ったところ、下記表 2 0 に示す結果が得られた。又、切削条件 a と c による切削性能を評価

試 料	内側層亀裂 外側層亀裂		中間層亀裂	耐摩耗性 耐欠損性	
	間隔 (μm)	間隔 (μm)		切削条件 b	切削条件 c
69-3-a	80	70	100	12分45秒	8分 4秒
69-3-b	100	100	100	10分11秒	7分32秒

【0108】上記の結果から、被覆層の亀裂間隔のうち、内側層と外側層の亀裂間隔を中間層の亀裂間隔よりも小さくした被覆硬質合金チップは、優れた切削性能を有することが判る。

【0109】実施例 1 9

実施例 4 の試料 5 2 において、硬質被覆層の成膜後、遠心バレルにより被覆層に対して垂直方向の亀裂を、亀裂間隔を変えて導入した。被覆層の亀裂間隔の異なる各試料のチップについて、切削条件 b と c により切削性能を評価し、その結果を表 2 1 に示した。

【0110】

【表 2 1】

試 料	被覆層亀裂		耐摩耗性	耐欠損性
	間隔 (μm)	切削条件 b		切削条件 c
52	72	55分21秒	6分39秒	
52-1	38	59分42秒	7分41秒	
52-2	25	63分17秒	7分58秒	
52-3	16	56分 3秒	6分48秒	

【0111】上記の結果から、硬質被覆層の亀裂間隔を 2 0 ~ 4 0 μm の範囲とすることにより優れた切削性能が得られることが判る。尚、被覆層に亀裂を導入する方法は、バレル処理以外にショットブラスト法や弾性砥石による処理、急冷処理等の方法により行うことができる。又、この亀裂間隔は被覆層の全てで達成されている必要はなく、切削稜線部の少なくとも一部で上記範囲の亀裂が入っていれば優れた切削性能が得られる。

【0112】実施例 2 0

実施例 8 の試料 2 5 - 6 のチップにおいて、その切削稜線部の被覆層を弾性砥石で研磨して除去部表面の面粗さ R a の平均値を変化させた。かくして得られた試料のチップを用いて、切削条件 b と c により切削性能を評価し、その結果を表 2 2 に示した。

【0113】尚、面粗さ R a の平均値は、エリオニクス (株) 製の E R A 8 0 0 0 にて、切削稜線部を 5 0 0 0 倍に拡大して計測した。ここで言う面粗さ R a の平均値とは、測定視野の水平方向ライン 1 8 0 本の面粗さ R a の平均値である。

【0114】

【表 2 2】

し、その結果も表 2 0 に併せて示した。

【0107】

【表 2 0】

試 料	被覆層除去部の Ra 平均値 (μm)		耐摩耗性	耐欠損性
	切削条件 b	切削条件 c		
25-6	0.065	147分59秒	7分29秒	
25-6-a	0.048	171分42秒	8分 5秒	
25-6-b	0.041	183分25秒	8分34秒	
25-6-c	0.030	188分56秒	8分21秒	

【0115】以上の結果から、チップの切削稜線部における被覆層の面粗さ R a の平均値を 0. 0 5 μm 以下とすることによって、優れた切削性能が得られることが判る。

【0116】

【発明の効果】本発明によれば、優れた耐摩耗性及び耐欠損性を有し、切削工具として通常の切削条件はもとより、刃先温度が 1 0 0 0 $^{\circ}\text{C}$ を越えるような高速ないし高能率の厳しい切削条件においても十分に使用に耐え得る被覆硬質合金を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】切削工具による被削材の切削状態を示す概略の側面図である。

【図 2】使用済み切削工具の逃げ面摩耗状態を示す概略の断面図である。

【図 3】本発明の被覆硬質合金の一具体例である外側層が柱状結晶からなる被覆硬質合金の概略断面図である。

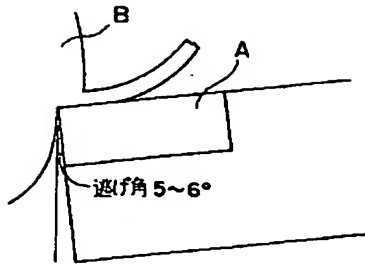
【図 4】本発明の被覆硬質合金における外側層の柱状結晶に亀裂が生じる状態を示した概略断面図である。

【図 5】実施例の耐欠損性試験に用いた被削材の概略断面図である。

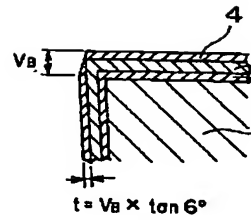
【符号の説明】

- A 切削工具
- B 被削材
- 1 母材
- 2 内側層
- 3 中間層
- 4 外側層
- 5 柱状結晶
- 6 亀裂
- 7 被削材
- 8 溝

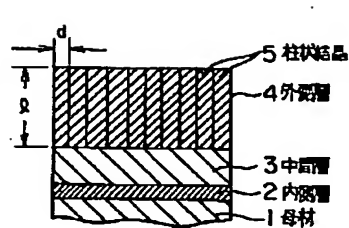
【図 1】



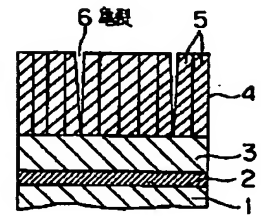
【図 2】



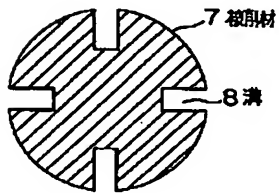
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 2 3 C 16/36

16/40

// C 2 3 C 28/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 内野 克哉

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友
電気工業株式会社伊丹製作所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.